

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06183727 A**

(43) Date of publication of application: **05 . 07 . 94**

(51) Int. Cl. **C01B 33/34**
B01J 20/18

(21) Application number: **04342400**

(22) Date of filing: **22 . 12 . 92**

(71) Applicant: **TOSOH CORP**

(72) Inventor: **SAKUMA HIROSHI**
INAOKA WATARU
HARADA ATSUSHI

(54) **CAX TYPE ZEOLITE MOLDING AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a CaX type zeolite molding much more excellent in adsorbing characteristics than a molding produced by the conventional technique and having such enhanced mechanical characteristics that the cracking and collapse of this compact are prevented.

CONSTITUTION: A binder-less NaX type zeolite molding having $\geq 90\%$ crystal content is subjected to ion exchange treatment with 0.2-10.0mol Ca ions per 100g NaX type zeolite in the molding to produce the objective binder-less CaX type zeolite molding having 50% to $<90\%$ rate of exchange of Ca ions and $\geq 90\%$ crystal content.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

AD

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-183727

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 33/34		G 6750-4G		
B 0 1 J 20/18		B 7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-342400

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 佐久間 博

山口県新南陽市宮の前2丁目6番10号

(72)発明者 稲岡 亘

山口県新南陽市政所4丁目6番1-306号

(72)発明者 原田 敦

山口県新南陽市政所4丁目6番2-322号

(54)【発明の名称】 CaX型ゼオライト成形体およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】Caイオン交換率が50%以上90%未満であり、かつ、結晶含有率が90%以上であるバインダーレスCaX型ゼオライト成形体。結晶含有率90%以上のバインダーレスNaX型ゼオライト成形体を、その中のNaX型ゼオライト100グラムに対し0.2~10.0モルのCaイオンでイオン交換処理することによって製造することができる。

【効果】本発明のCaX型ゼオライト成形体は、従来の技術で製造したものよりも著しく吸着特性に優れ、かつ成形体の割れや崩壊が防止されるなど機械的特性に優れている。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】Caイオン交換率が50%以上90%未満であり、かつ、結晶含有率が90%以上であるバインダーレスCaX型ゼオライト成形体。

【請求項2】結晶含有率90%以上のバインダーレスNaX型ゼオライト成形体を、その中のNaX型ゼオライト100グラムに対し0.2～10.0モルのCaイオンでイオン交換処理することを特徴とするバインダーレスCaX型ゼオライト成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、CaX型ゼオライト成形体およびその製造方法に関するものである。CaX型ゼオライトは優れた窒素吸着性能を有し、酸素と窒素との混合ガスから酸素と窒素を分離する酸素分離精製のゼオライト吸着剤として広く使用されている。

【0002】

【従来の技術】従来のCaX型ゼオライトは、Caイオン交換率が90%以上である細孔径が約10オングストロームの分子ふるいであり、Caイオン交換率が高いほど吸着容量が高く、吸着特性が優れているとされている。一方、特開平2-4445号公報にはバインダーとしてSiO₂を用いることによってCaイオン交換率40%以上で優れた酸素分離精製用吸着剤となるとしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】CaX型ゼオライトは製造時に細孔内の水を除去するために300℃以上に熱処理する必要があるが、このように90%以上Caイオン交換されたCaX型ゼオライトは高い温度および高い水分雰囲気による吸着特性の劣化が激しく、かつこの吸着特性の劣化は従来のCaX型ゼオライトでは事実上抑えることができない。

【0004】また、従来のCaX型ゼオライト成形体はバインダーとゼオライトを混練成形したものであり、ゼオライト100重量部に対し、バインダーを10重量部以上含む。そのため、CaX型ゼオライト成形体はCaX型ゼオライト結晶自体の吸着性能と比べ吸着容量が劣る。また、成形体中に含まれるバインダーはゼオライト細孔をふさぎ、性能の低下を引き起こすことすらある。

【0005】本発明は、このような問題を解決した、すなわち、従来のCaX型ゼオライト成形体よりも耐熱性が高く、かつ、吸着性能の優れたCaX型ゼオライト成形体およびその製造法の提供を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、①Caイオン交換率が50%以上90%未満であり、かつ、結晶含有率が90%以上であるバインダーレスCaX型ゼオライト成形体、および②結晶含有率90%以上のバインダーレスNaX型ゼオライト成形体を、その中のNaX型ゼ

オライト100グラムに対し0.2～10.0モルのCaイオンでイオン交換処理することによるバインダーレスCaX型ゼオライト成形体の製造方法、を要旨とするものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明のCaX型ゼオライト成形体のCaイオン交換率は50%以上90%未満の範囲である。Caイオン交換率が50%未満であるとガス吸着容量が低すぎ；90%以上でもガス吸着容量が低く；50%以上90%未満であれば、高いガス吸着容量を有する。とくに、Caイオン交換率は60%以上85%未満の範囲であることが好ましい。

【0009】本発明のゼオライト成形体は、バインダーレス化されたゼオライト結晶含有率90%以上のCaX型ゼオライト成形体である。添加するバインダー量を少なくすることで成形体中のゼオライト含有率を90%以上にすることはもちろん可能であるが、一般的には、バインダー量を低下させると成形性が悪くなり、成形体強度が低下するなど工業的な観点からは好ましくない。一方、添加したバインダーをゼオライト結晶化する、いわゆるバインダレス化は成形体強度を低下させることなく結晶含有率を増加させることができるため好ましい方法である。

【0010】本発明のCaX型ゼオライト成形体のガス吸着容量は、たとえば、温度-10℃、圧力700torrにおいて窒素ガスを用いた場合、30～40Ncc/gである。

【0011】次に、該CaX型ゼオライト成形体の製造方法を説明する。

【0012】結晶含有率90%以上のバインダーレスNaX型ゼオライト成形体をCaイオン交換処理することにより該CaX型ゼオライト成形体を製造する。

【0013】バインダーレスNaX型ゼオライト成形体は、特開平4-198011号公報に提案された方法によって製造することができる。すなわち、合成NaX型ゼオライト粉末に対しバインダーとしてカオリン系粘土20～30重量%と該カオリン系粘土をNaX型ゼオライトに転化させるための固体反応性シリカ10～15重量%加えて混練し、成形し、得られた成形体を焼成した後、濃度1.0～3.0mol/lの水酸化ナトリウム水溶液中でバインダーをNaX型ゼオライトに転化させる。成形体の形状としては柱状、球状等の種類があるが特に制限はない。また、SiとAlの組成比がNaX型ゼオライトのSiとAlの組成比1.2に近いバインダーであればカオリン系粘土を用いなくともよく、バインダー中のSiとAlの組成比が1.2からずれている場合、バインダレス化による不純物の生成を防ぐために不足のSi成分あるいはAl成分をあらかじめバインダー中に加えて混練し、成形するのが好ましい。混練されたSi成分あるいはAl成分はバインダレス化処理の段階

でバインダー成分と反応してNaX型ゼオライトに転化し効率的にバインダレス化が促進され、バインダーのSiとAlの組成の片寄りに起因する不純物の生成が防がれ結晶含有率を更に高めることができる。Si成分あるいはAl成分の添加は組成の不足分を補う程度に止めるのが好ましく、過剰の添加は逆に不純物を生成し、バインダレス化を妨げることになる。例えば、Si成分としては水酸化珪素や固体反応性シリカ等を、Al成分としては水酸化アルミニウムや酸化アルミニウム等をあげることができる。

【0014】このような処理によってバインダーはほぼ100%ゼオライトに転化し、ほぼ100%ゼオライト純分のバインダレスNaX型ゼオライトがえられる。

【0015】本発明のCaX型ゼオライト成形体は、以上のようにしてえられたバインダレスNaX型ゼオライト成形体をCaCl₂、Ca(OH)₂、Ca(NO₃)₂などCaイオンを含む溶液と接触させることによってえられる。このCaイオン交換時の溶液のpHは7以上が好ましい。pH7未満すなわち酸性雰囲気ではゼオライト結晶が不安定となり結晶構造に欠陥が生じたり結晶構造自体が崩壊したりして吸着容量が著しく低下するからである。

【0016】ここで、イオン交換されるNaX型ゼオライト成形体中のNaX型ゼオライト純分100グラムに対し、0.2~10.0モルのCaイオンを含む溶液中で3時間以上イオン交換すれば、該CaX型ゼオライト成形体が得られる。ただし、このバインダレス法で製造されたNaX型ゼオライト成形体はほぼ100%のゼオライト純分であるからNaX型ゼオライト100グラムに対し0.2~10.0モルのCaイオンを含む溶液をしようすればよい。この時間が短すぎたり、使用するCaイオンを含む溶液の濃度が高すぎると、組成が不均一になりがちである。

【0017】イオン交換されCaX型ゼオライトとなった成形体は水洗して付着しているCaイオンを含む水溶液を去除く。このようにして、得られたCaX型ゼオライトを活性化するには乾燥後、たとえば400℃で焼成すればよい。この際、乾燥および焼成雰囲気の水蒸気分圧は、なるべく低くするほうが好ましい。

【0018】本発明のCaX型ゼオライト成形体はバインダーを結晶化することによってゼオライトとバインダーの間の結合よりも強固なゼオライトとゼオライト間の結晶性結合により構成されるようになる。そのため、本発明の成形体はゼオライトとバインダーを混ぜて作ったCaX型ゼオライト成形体には見られない優れた機械的特性を有する。

【0019】

【作用】CaX型ゼオライトは、Caイオン交換率が高いほどCaイオン吸着サイトが増えるので吸着量の増加が期待される。一方、CaX型ゼオライトはイオン交換

時に構造水を形成し、乾燥しても除去するのが困難である。この構造水はCaイオンに配位するため、Caイオン交換率が高いほど増加する。通常は、この水を除去するため、300℃以上800℃以下でCaX型ゼオライトを焼成して活性化を行なっている。この段階で、ゼオライト骨格のアルミノシリケートと構造水の反応が進行し、吸着量を著しく低下させると推測される。Caイオン交換率がCaイオン交換率が90%以上ではこの反応による吸着量の低下が著しい。Caイオン交換率90%未満では通常の乾燥方法と焼成方法によりこの構造水の反応をほぼ完全に抑えることができる。

【0020】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明のCaX型ゼオライト成形体は、従来の技術で製造したものよりも著しく吸着特性に優れ、且つ成形体の割れや崩壊が防止されるなど機械的特性に優れたものである。従って、たとえば酸素PSA等の吸着分離の効率向上に役立つ。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】実施例、比較例における各測定方法は以下の通りである。

【0023】<窒素吸着容量測定方法>窒素吸着容量の測定は容量法で行った。ゼオライト成形体を0.01mmHg以下の圧力下で350℃で120分間活性化し、冷却後、窒素ガスを導入し、吸着温度-10℃、吸着圧700mmHgに保ち、吸着が十分平衡に達した後に吸着容量を測定した。

【0024】<成形体強度測定方法>成形体強度の測定は木屋式硬度計を用いて行った。100個の成形体の測定値の平均値を成形体強度とした。

【0025】以下の具体例における「部」は、重量による。

【0026】実施例1

NaX型合成ゼオライト粉末100部にカオリナイト型粘土25部、SiO₂（日本シリカ株式会社製ニップシール）12部および押し出し潤滑剤としてCMC（カルボキシメチルセルロース、以下同じ）粉末3部とを混合し、造粒器（Mix-Muller、以下同じ）中で水分の調製を行いながら混練捏和した。次に、この捏和物を直径3mmのダイスプレートを備えた押し出し成形器に供給しベレット状に押し出し成形した。120℃で乾燥した後、長さ5~10mmに調製しマッフル炉を用いて650℃で4時間焼成した。冷却後、この焼成ベレット200gを水和し脱ガスし、1.6mol/lの水酸化ナトリウム水溶液に入れ、40℃で1時間エージングを行い、更に80℃に6時間保って結晶化を行った。このものを洗浄し、余分な水酸化ナトリウム水溶液を洗い流し、乾燥させ、そして350℃で1時間、焼成活性化

を行った。

【0027】X線回折測定では、NaX型ゼオライト以外の相は全く観測されず、25℃における水分吸着容量は成形体乾燥重量に対し34.5wt%であった。100%純分のNaX型ゼオライト粉末の水分吸着容量が乾燥重量に対し35.2wt%であること、および100%純分のNaX型ゼオライト粉末のX線回折強度と成形体回折強度の比較から結晶含有率98%であることがわかった。よって、ほぼ完全なバインダレスNaX型ゼオライトである。

【0028】この成形体100gを水和し脱ガスした後、Caイオン3.0モル含む塩化カルシウム水溶液1000ml、60℃で3時間、回分式イオン交換を行った。その後、よく洗浄し、付着水を取り除いた成形体を120℃で乾燥し、400℃で1時間焼成活性化した。このようにしてえられたゼオライト成形体のイオン交換率は原子吸光により調べたところ81.3%であり、残りのイオンはナトリウムイオンであった。このものの窒素吸着容量、耐圧強度を上述の方法で評価したところ、37.6Ncc/g、5.4kgfであった。

【0029】実施例2～4 比較例1～3

実施例1と同じ操作によって、表1に示す各々のCaイオン交換率のCa-NaX型ゼオライトをそれぞれ調製した。それらの物性を実施例1と同じ方法で評価した結果を表1に示す。

【0030】比較例4

NaX型合成ゼオライト粉末100gをCaイオン3.0モル含む塩化カルシウム水溶液1000ml、60℃で3時間イオン交換を行った。洗浄し、付着水を取り除いたゼオライトのイオン交換率を原子吸光により調べたところ81.5%であり、残りはナトリウムイオンであった。このものの窒素吸着容量を上述の方法で評価したところ、38.1Ncc/gであった。

【0031】このCa-NaX型合成ゼオライト粉末100部にカオリナイト型粘土25部および押し潤滑剤

としてCMC粉末3部とを混合し、造粒器中で水分の調製を行いながら混練捏和した。次に、この捏和物を直径3mmのダイスプレートを備えた押し出し成形器に供給しペレット状に押し出し成形した。120℃で乾燥した後、長さ5～10mmに調製しマッフル炉を用いて650℃で4時間焼成した。このものの窒素吸着容量、耐圧強度を上述の方法で評価したところ、29.1Ncc/g、3.1kgfであった。

【0032】比較例5～7

比較例4と同じ操作によって、表1に示すバインダー量、Caイオン交換率のCa-NaX型ゼオライト成形体をそれぞれ調製した。それらの物性を前述と同じ方法で評価した結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	Caイオン量 モル	イオン交換率 %	バインダー量 部	窒素吸着容量 Ncc/g	耐圧強度 kgf
実施例					
2	0.21	52	—	30.7	6.1
3	0.67	63	—	36.2	5.9
4	2.10	73	—	37.6	6.3
5	9.82	88	—	35.1	6.2
比較例					
1	0.03	8	—	22.5	6.0
2	0.10	24	—	22.3	5.9
3	20.0	95	—	24.5	6.1
5	0.67	63	25	24.5	3.4
6	2.10	73	25	27.9	3.2
7	9.82	88	25	27.0	3.1

BEST AVAILABLE COPY